

産業におけるフッ素のマテリアルフロー

著者	柴田 悦郎, 葛西 栄輝, 中村 崇
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	55
号	1/2
ページ	81-90
発行年	2000-03-10
URL	http://hdl.handle.net/10097/34274

産業におけるフッ素のマテリアルフロー

柴田 悦郎*, 葛西 栄輝*, 中村 崇*

Industrial Material Flow of Fluorine

By Etsuro SHIBATA, Eiki KASAI and Takashi NAKAMURA

1. はじめに

現在、工業的に使われるほとんどのフッ化物はほたる石を出発原料としており、その主要な生産国はメキシコ、フランス、スペイン、中国、タイなどである。日本には年間約 57 万トン（1997 年）のほたる石が輸入されており、そのうち、約 85%が中国からのものである¹⁾。輸入されたほたる石は、鉄鋼業において年間約 25 万トン（1997 年）消費されており、主に転炉用フラックスとして使用されている²⁾。また、化学工業では年間約 20 万トンのほたる石が消費されており³⁾、生産されるフッ化物のほとんどはほたる石に硫酸を作用させて得られるフッ化水素から合成される。製造されるフッ化物は一連の化学製品（フッ化ナトリウム、フッ化アンモニウムなど）や冷蔵庫の冷媒や半導体の洗浄剤等に使われるフロンなどである。また、フッ化水素はフッ化物製造原料としての他に、めっき、ガラス腐食、鋳物脱酸などにも利用されている。ほたる石以外のフッ素を含有した鉱物資源としてはリン鉱石があり、無機質源のリン鉱石はリン灰石（Apatite）と呼ばれ、 $\text{Ca}_5(\text{F,Cl})(\text{PO}_4)_3$ の化学成分で表される。リン鉱石の主な産出国はアメリカおよびモロッコで、日本国内には主にアメリカから輸入され、リン酸肥料、リン酸などの製造原料として消費される⁴⁾。

一般に良く知られているようにフロンが大気中に放出されると、オゾン層の破壊につながることから、「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」が採択され、フロンの生産、消費について抑制されている。また、フッ素は非常に毒性が強く、動物実験では、フッ素イオンの長期摂取によって甲状腺腫が発生したり、発育障害などを引き起こすことや、8ppm 以上のフッ素イオンを含有した食物や飲料水を 10 年間摂取し続けると、フッ素中毒症と呼ばれる骨に結合している筋肉や靱帯にカルシウムが沈着し石灰化を起こすことが報告されている。そのため、フッ素の環境中への排出は規制されており、例えば、水質汚濁法に基づくフッ素排水基準は 15mg/l、水道法に基づく水道の水質基準ではフッ素濃度 0.8mg/l 以下と定められている⁵⁾。

鉄鋼業をはじめ各産業においては、フッ素の使用量、排出抑制、再利用が非常に重要視されており、転炉製錬におけるほたる石に代わるフラックスの導入、フロンの回収再利用や破壊技術および代替物質の開発、フッ素の排水中への溶出抑制技術の開発などが進められている。

フッ素の環境中への排出抑制、産業廃棄物中のフッ化物量の低減および再利用などを効率的に図るためには、フッ化物資源の輸入、加工、製造、消費、廃棄にわたるトータルな観点からとらえたフッ素のマテリアルフローを把握することが重要であると考えられる。そこで、本報では発表されている生産統計年報などをもとに鉄鋼業、化学工業および廃棄物処理におけるフッ素のマテリアルフローの作成を試みた。

2. 日本国内に輸入されるフッ化物の用途

日本国内に輸入されるフッ化物はほたる石の他にリン酸肥料の原料となるリン鉱石, その他フッ化アンモニウムなどの化学製品である. Fig.1 に 1997 年において輸入されたフッ化物の内訳および各産業での消費量について示す¹⁻³⁾. 各量のスケールは輸入材中に含まれるフッ素量に合わせている. カッコ内の数値は輸入材の実量である.

フッ素のほとんど(約 88%)はほたる石として輸入されており, ほたる石の輸入量は年間約 57 万トンにおよぶ. そのうち 25 万トンが鉄鋼業, 21 万トンが化学工業におけるフッ化物の製造に消費されている. 残りは, ガラス工業, セメント製造業などにおいて消費されるものと考えられる. リン鉱石は, リン酸肥料製造用として年間 71 万トンが, リン酸などの無機薬品製造用として年間 26 万トンが消費されている. その他には, アルミニウム製造原料として用いられるフッ化アルミニウム, 化学製品であるフッ化アンモニウムやフッ化ナトリウムなどが合わせて約 0.6 万トン輸入され, それぞれ目的に応じて消費されている. リン鉱石と硫酸とを反応させて, リン酸肥料やリン酸を製造する過程では四フッ化ケイ素(SiF_4)やフッ化水素(HF)を含む蒸気が発生する. これらはケイフッ化ソーダ(Na_2SiF_6)や氷晶石(Na_3AlF_6)の形で回収され, アルミニウム製錬などに使われる.

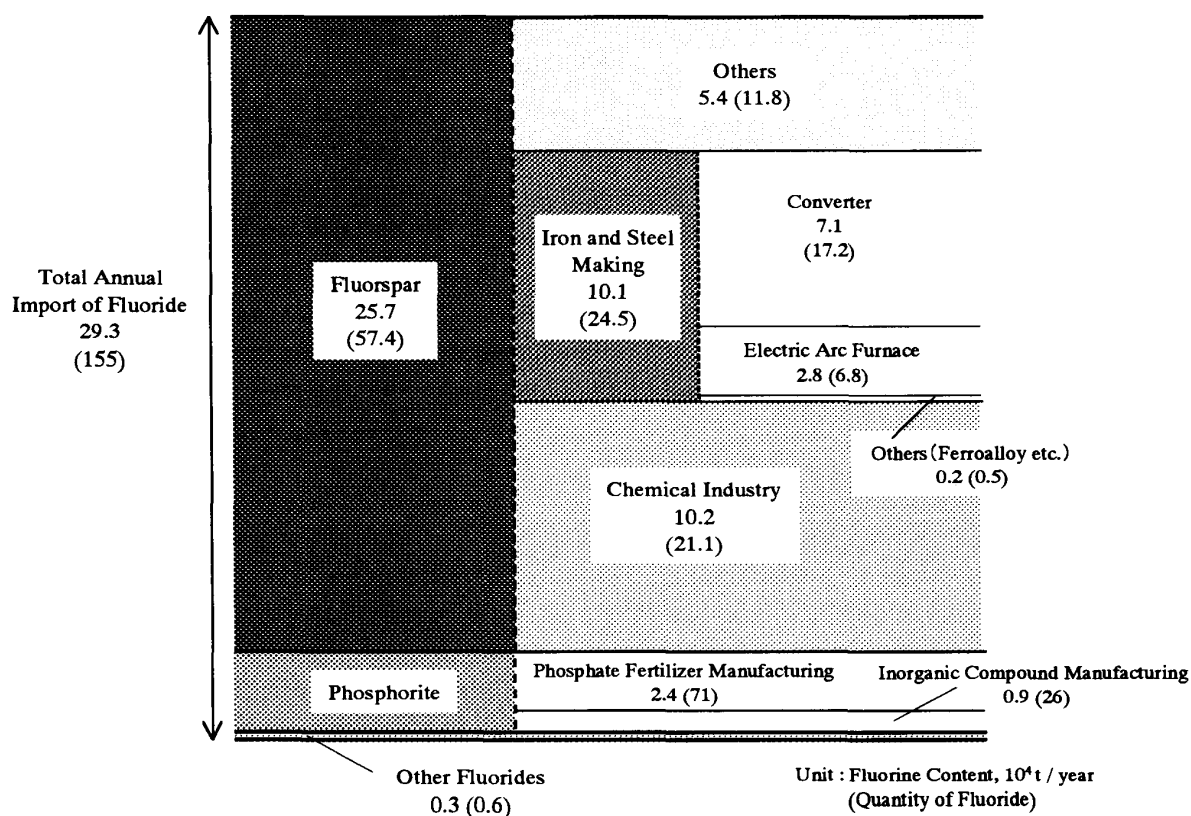


Fig.1 Annual import and consumption of fluoride in Japan.¹⁻³⁾

3. 鉄鋼業副生物リサイクルにおけるフッ素のフロー

Fig.2 に転炉および電炉スラグ, ダスト, 汚泥の年間発生量とリサイクル状況(平成7年度)について示す⁶⁾. 転炉, 電炉両スラグとも道路および鉄道用に利用されているが, それぞれの性状特性から転炉スラグでは港湾・土木用, 電炉スラグでは地盤改良用など, 主に各種の土木材として利用されている. ダストは焼結, 高炉および製鋼原料などとして再利用される. 乾ダストでは亜鉛回収処理をさ

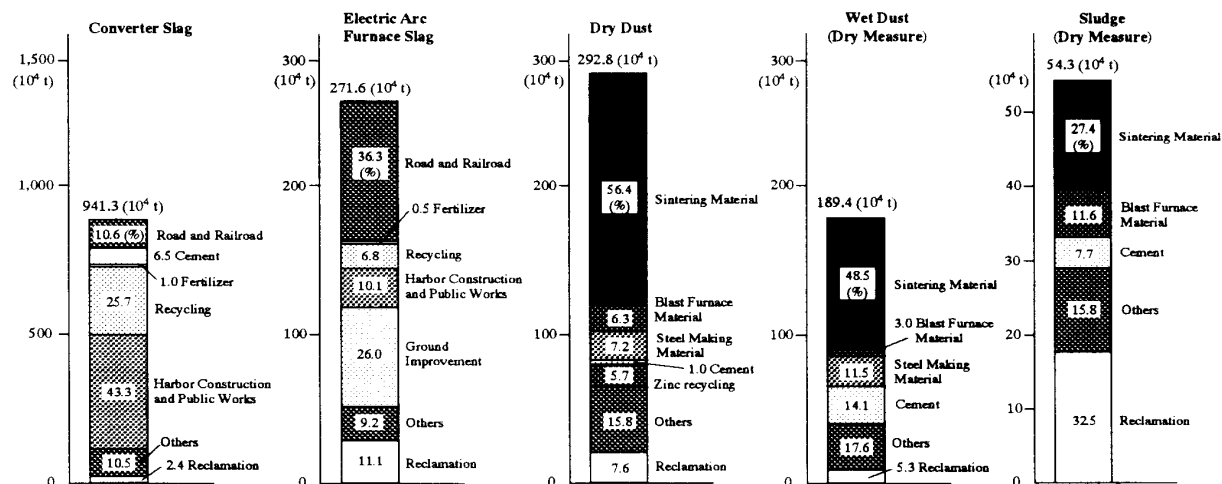


Fig.2 Recycling ratio of slags, dusts and sludge in the iron and steelmaking industry.⁶⁾

れている分もあるが、これは主に電炉乾ダストである。また、表面処理工程やめっき処理工程における排水は排水処理施設において中和沈殿処理または浮上処理⁷⁾が施されるため、年間約 54 万トンの汚泥が製鉄所内で発生する。鉄鋼業は産業廃棄物および有効利用物排出量が製造業中最も多いが、再資源化率に関しても、77%で製造業中最も高い。埋立最終処分される割合は、転炉スラグで 2.4%、電炉スラグで 11.1%、乾ダストで 7.6%、湿ダストで 5.3%と比較的低いが、汚泥は 32.5%と高い。製鉄所内において発生するダスト類中の転炉ダストの割合は乾、湿合わせて約 30%と報告されている⁸⁾。また、日本における電炉ダストの発生量は年間約 50 万トンと見積もられ、この内、65%が垂鉛回収処理され、35%は埋立処分されている。電炉ダストの代表的な組成⁹⁾を Table 1 に示す。4つの電炉ダストの平均フッ素濃度 0.62mass%から、埋立処分される電炉ダスト中のフッ素量は約 1 千トンと見積もられる。ちなみに、転炉ダストの年間発生量は、ダストの年間総発生量、電炉ダストの年間発生量および製鉄所内ダスト類の転炉ダストの割合から約 130 万トンと概算される。

Table 1 Chemical composition of electric arc furnace dusts (mass%).

	Zn	Fe	Pb	Cl	F
EAF dust 1	19.03	33.60	2.35	2.1	0.09
EAF dust 2	12.01	30.27	0.47	5.0	2.20
EAF dust 3	20.23	34.02	2.14	3.9	0.14
EAF dust 4	22.55	33.62	1.44	4.4	0.06

Fig.3 に製鋼プロセスで発生する副生物（転炉および電炉スラグ、ダスト、汚泥）のリサイクルにおけるフッ素のマテリアルフローを示す。鉄鋼業用に消費されるほたる石の 98%が転炉用か電炉用で占められ、その内 70%（実量 17.2 万トン）が転炉製錬用、28%（実量 6.8 万トン）が電気炉製錬用のフラックスとして消費される²⁾。図は、鉄鋼業で消費されたほたる石中のフッ素はすべて、転炉、電炉スラグまたは乾・湿ダストに移行すると仮定して概算したものである。他のフッ素源としては、ステンレス表面処理等に使われるフッ酸が挙げられる。表面処理工程の汚泥中には多量のフッ素が含有されており、製鉄所内で発生する汚泥中の平均フッ素濃度は 1.2mass%程度である。したがって、年間総発生量 54 万トン中には約 6 千トンのフッ素が含有されていると推測される。また、埋立処分に移行するフッ素量は、鉄鋼業に投入された全フッ素中の 7.7%である約 8 千トンと推定される。さらに、27.6%

の約 3 万トンが港湾工事・土木用に、15.3%の約 1.7 万トンが道路・鉄道用に移行していると推測される。

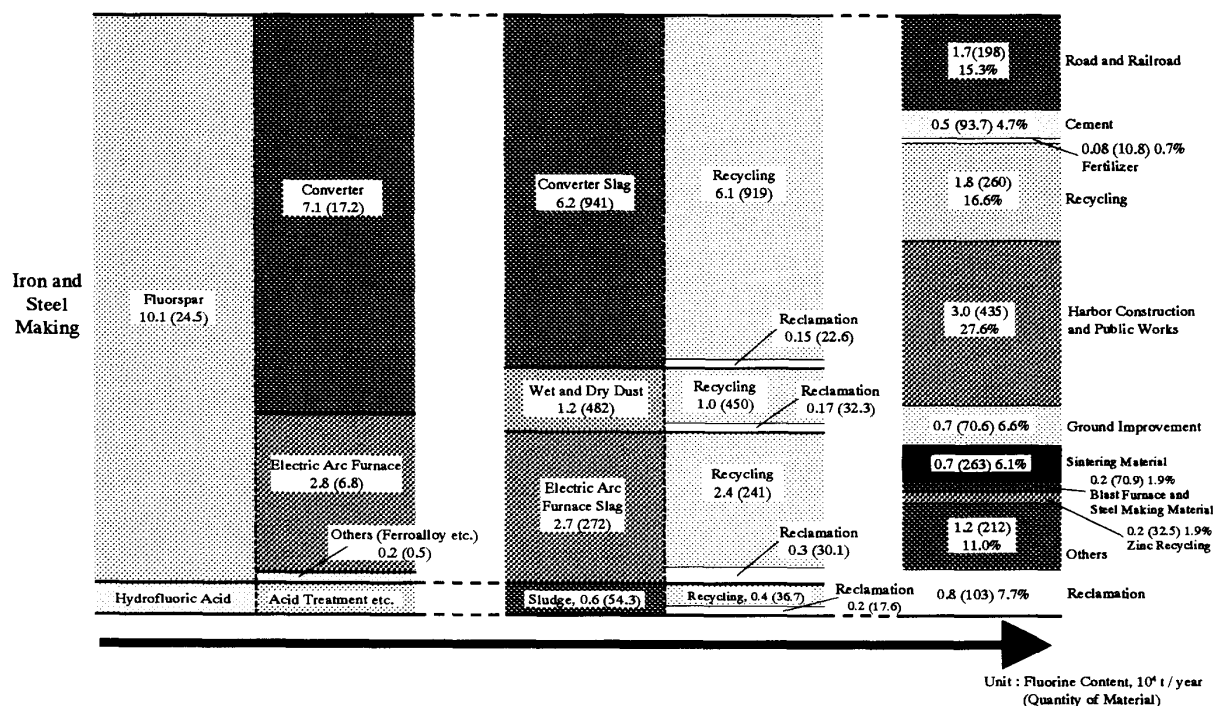


Fig.3 Material flow diagram of fluorine for the slags, dusts and sludge in the iron and steelmaking.

4. 化学工業において製造されるフッ化物とそのフロー

現在、工業的に使われるフッ化物のほとんどは、ほたる石に硫酸を作用させて得られるフッ化水素を出発原料としている。フッ化水素の水溶液であるフッ化水素酸 (HF, 50mass%) は 1997 年には 23 万トン生産されており、化学工業において消費されたほたる石 (Fig.1) のほとんどがフッ化水素の製造用であると考えられる。化学工業において生産されるフッ化物の代表的なものとして、フルオロカーボン (フロン) やフッ素樹脂が挙げられる。1997 年の化学工業統計年報によると、国内においてフルオロカーボンは年間 13 万トン、フッ素樹脂は年間 2.3 万トン生産されている³⁾。

日本国内では一般的にフロンと呼ばれているフルオロカーボンとは、メタン、エタンなどの炭化水素中の水素を塩素やフッ素で置換した化合物であり、クロロフルオロカーボン (CFC)、ハイドロクロロフルオロカーボン (HCFC)、ハイドロフルオロカーボン (HFC) と組成毎に区別されている。周知のようにフロンはオゾン層破壊物質であり、国際的に生産規制の対象となっている。特にオゾン層破壊能力の高い CFC は、日本を含めた先進国では 1995 年末に製造禁止となっており、また、CFC に代わる代替フロンとして生産量が急速に伸びていた HCFC についてもオゾン層破壊能力がゼロではないために、2004 年から生産量を現行の 65% に削減、2020 年末には製造禁止が決まっている^{10,11)}。国内におけるフロンの用途別使用割合は、半導体や精密部品の洗浄剤に約 40%、クーラーや冷蔵庫・冷凍庫の冷媒に約 30%、ウレタンフォームなどの発泡剤に約 20%、エアゾール製品の噴射剤に約 10% となっている¹⁰⁾。Table 2 に代表的なフロンおよび代替物質の種類とその主な用途について示す¹²⁾。なお、物質名に付く数字は、百の位が骨格炭素数から 1 を引いた数、十の位が水素数に 1 を加えた数、一の位がフッ素の個数を表している。また、英小文字は異性体の種類を表している¹¹⁾。

フッ素樹脂は分子中にフッ素を含有する合成高分子の総称であり、最も大量に生産されているのは

ポリテトラフルオロエチレン($-\text{CF}_2\text{CF}_2-$)_nで、テフロン (Teflon) の商品名でよく知られている。フッ素樹脂の共通した特性は、非燃焼性、耐熱性、耐薬品性などの他、特異な非粘着性、低摩擦性であり、プラスチック材料の中でその機能は最高の部類に属し、エンジニアリングプラスチックとしての応用が多く、ガスケット、棒状、管状の加工品や絶縁材料、ライニング剤などとして用いられる。応用例としては、テフロン加工のフライパン、自動車や航空機などの輸送機関におけるオイルシールや軸受など、その他にも、一般機械や精密機械、電気通信分野などにおいて広く用いられている¹³⁾。

Table 2 Kinds and uses of fluorocarbon.¹²⁾

Name	Main Uses
CFC-11	Foaming agent for urethane foam
CFC-12	Cooling medium for car air conditioner and refrigerator, Foaming agent for polystyrene foam, Jet agent for aerosol
CFC-113	Cleaner for electronic parts etc.
HCFC-22	Cooling medium for room air conditioner etc.
HCFC-141b	Foaming agent for urethane foam
HCFC-142b	Foaming agent for polyethylene foam and polystyrene foam
HFC-134a	Cooling medium for car air conditioner and refrigerator, Jet agent for aerosol
HFC-125	Substitute cooling agent for room air conditioner etc. (under development)
HFC-23	By-product of HCFC-22
PFC-14 (CF_4)	Etching gas for semiconductor, Cooling medium for low temperature refrigerator
PFC-116 (C_2F_6)	Etching and cleaning gas for semiconductor
PFC-51-14 (C_6F_{14})	Cooling medium for rectifier, Solvent
SF_6	Etching gas for semiconductor, Insulation gas for breaker and transformer

Fig.4 に化学工業で消費されたほたる石中フッ素の各フッ化物製品への移行状況を示す。現在生産されているフロンは多種に渡っており、詳細に把握することは困難と考えられるが、ここではフロン全生産量に占める各種フロンの割合を Table 2 の化学組成より推定した。また、フッ素樹脂中のフッ素量は最も大量に生産されているポリテトラフルオロエチレンの化学組成より概算した。これより、フロン中のフッ素量は約 5.2 万トンと推定され、その内約 1.6 万トンが洗浄用、1.9 万トンが冷媒用、0.7 万トンが発泡剤用、約 1 万トンが噴射剤用のフロン中に含有されると推定される。フロンはオゾン層破壊物質であるため、環境中への排出は避けなければならないが、現在、回収が可能なものは洗浄用および冷媒用として使用されるフロンであり、発泡剤や噴射剤用として使用されたフロンはその使用形態から回収は非常に困難である。洗浄用に関しては回収再利用装置付きの洗浄装置の開発および普及

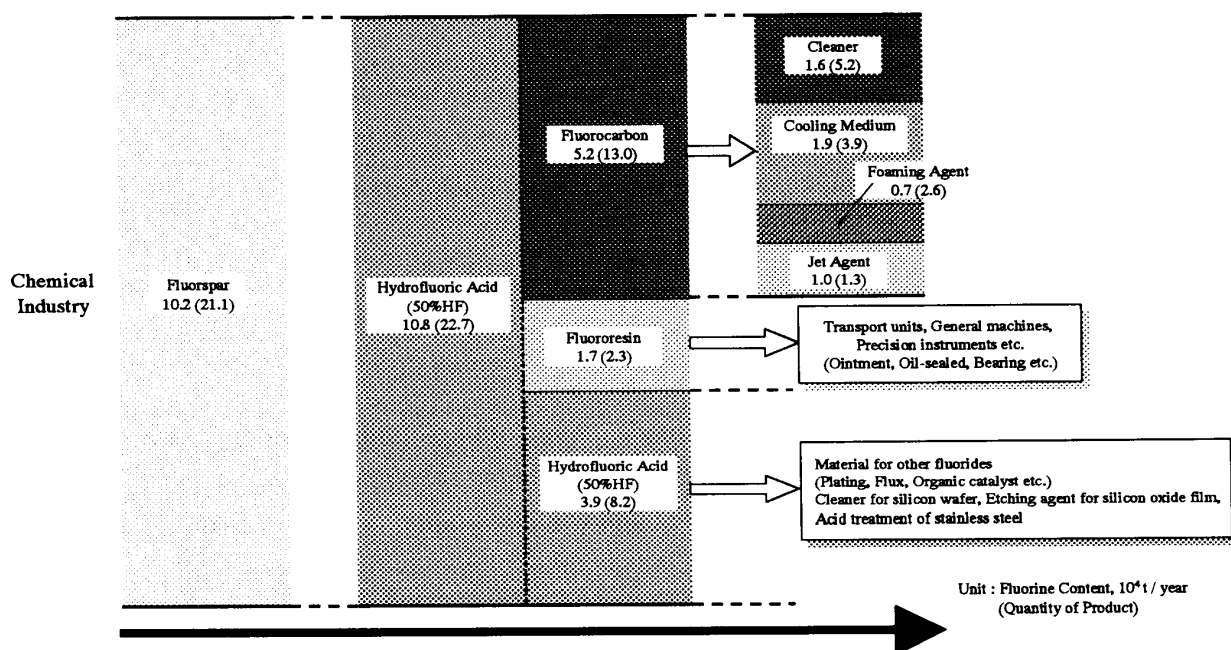


Fig.4 Material flow diagram of fluoride in the chemical industry.

が進み、回収再利用の取り組みをほぼ終えている他、代替品への転換も急速に進んでいる。冷媒用フロンが使われている代表的な家電としては冷蔵庫とエアコンが挙げられ、コンプレッサー内の冷却ガスとして使用されている。冷媒用フロンは CFC が全廃後、HCFC や HFC に代わっているが、冷蔵庫やエアコンは製品の耐用年数に応じて、社会にストックされる。最近では、自治体による廃家庭用冷蔵庫の回収が進み、平成 8 年度以降開始予定のものも含めると全市町村の 64% が回収に取り組むと報告されている¹⁰⁾。

1997 年における冷蔵庫の出荷台数は 525 万台、エアコンの出荷台数は 715 万台である¹⁴⁾。家庭用冷蔵庫に使用されるフロン量は 100g から 300g で大半は 140~180g、ルームエアコンに使用されるフロン量は 800~3000g である。冷蔵庫 1 台のフロン量を 180g、エアコン 1 台のフロン量を 1500g とすると、1997 年に出荷された家庭用冷蔵庫とルームエアコンに使用されたフロン量は約 1.2 万トンと概算され、いずれそれらが 100% 回収されると仮定すると 1997 年に冷媒用として製造されたフロンの約 31% が回収され、再利用または分解処理されることになる。冷媒用フロンは、家電のほかカーエアコンや業務用冷凍庫にも多量に使用されており、それらの回収再利用、分解処理への取り組みも最近盛んに行われている。

Fig.4 より、フッ素樹脂は 1997 年には年間 2.3 万トン生産されており、そのフッ素樹脂中のフッ素量は約 1.7 万トンと見積もられる。現在、プラスチックは廃棄時点での分別があまり行われておらず、再生利用が難しい状態にある。そのため、廃棄されたフッ素樹脂のほとんどが再生利用されず、焼却または埋立処分に回されていると考えられる。

5. 一般または産業廃棄物中のフッ素量

5.1 産業廃棄物の排出量および処理状況

1993 年度に排出された産業廃棄物の総量は約 3 億 9700 万トンと推計されている。Table 3 に産業廃棄物の種類別排出量を示す⁵⁾。産業廃棄物中最も多いのは汚泥で全体の約 46% を占めている。次いで、動物のふん尿、建設廃材、スラグの順となっている。業種別には建設・農業で全体の約 4 割を占め、次いで、電気・ガス・熱供給・水道業、鉄鋼業の順となっている。

Table 3 Discharge of industrial wastes (1996).⁵⁾

Item	Discharge (10 ³ t / year)	Ratio (%)
Cinder	2,696	0.7
Sludge	180,490	45.5
Waste Oil	2,749	0.7
Waste Acid	2,771	0.7
Waste Alkali	1,538	0.4
Waste Plastic	5,348	1.3
Waste Paper	1,683	0.4
Waste Wood	6,948	1.8
Waste Fiber	114	0.0
Animal Waste	3,219	0.8
Waste Rubber	71	0.0
Waste Metal	6,028	1.5
Waste Glass and Ceramic	6,020	1.5
Slag	30,867	7.8
Construction Waste	61,541	15.5
Animal Excrete	75,567	19.0
Animal Dead Body	75	0.0
Soot	9,114	2.3
Others	-	-
Total	396,869	100.0

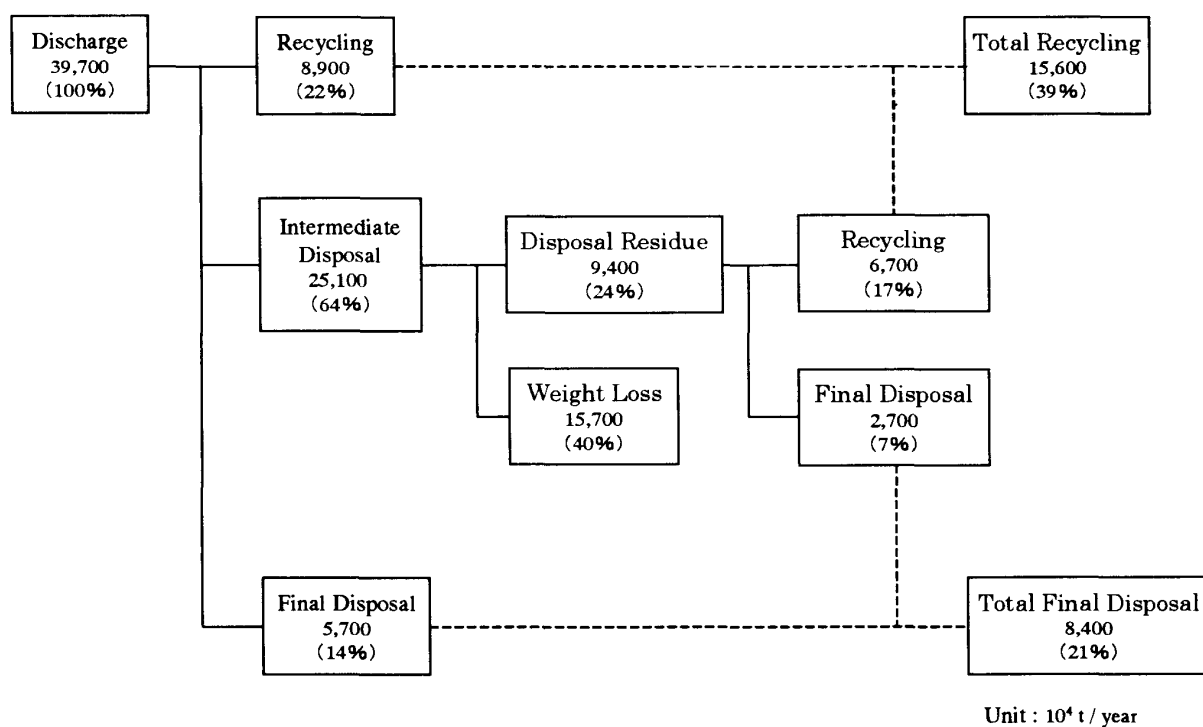
**Fig.5** Disposal flow of industrial waste (1995).⁵⁾

Fig.5 に産業廃棄物の処理フローを示す⁵⁾。産業廃棄物の処理方法は、廃棄物の種類や性状によって異なるが、まったく処理されずに直接最終処分された廃棄物は、1993年度は5700万トンである。紙くず、ガラス、金属など排出後そのまま再利用されたものは産業廃棄物全体の22%にあたる8900万トンである。一方、全体の64%にあたる廃油や廃アルカリ、汚泥などの2億5100万トンには中間処理が施される。その後、処理残渣の約70%は再利用され、残りは最終処分される。その結果、全体の排出量の21%にあたる8400万トンが埋立などにより最終処分された廃棄物量ということになる。

化学工業などにおいて生産されたフッ化物または生産過程における副生物として産業廃棄物中へ移行するフッ素量、さらに再利用廃棄物中および最終処分廃棄物中のフッ素量を把握するためには、汚泥など各産業廃棄物中のフッ素濃度が必要である。しかし、さまざまな業種から排出された各種産業廃棄物の化学組成を把握するのは非常に困難であり、十分にはフッ素含有量を把握できていないのが現状である。

5.2 廃自動車のシュレッダーダスト中フッ素量

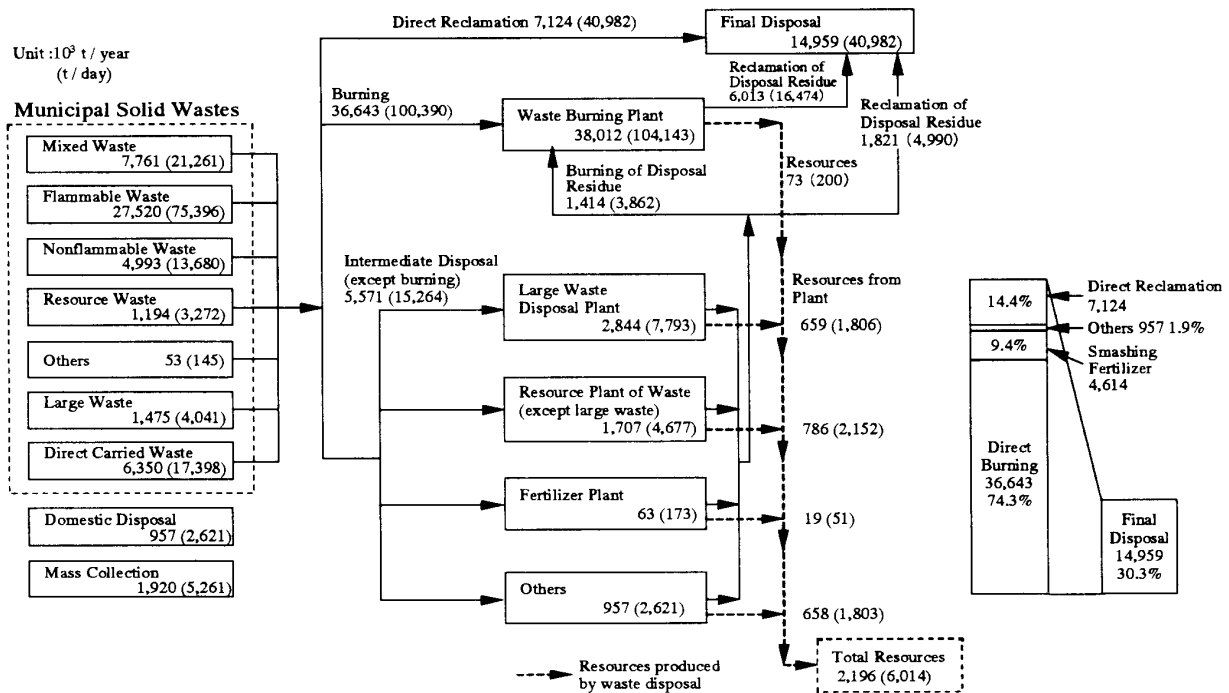
廃自動車、廃家電などを破碎し、金属を回収する際にシュレッダーダストと呼ばれる廃プラスチック主体の残渣が発生する。廃自動車は年間560万台にものぼり、解体業者が中古部品を取り除いた後、シュレッダー業者によりボディーなどの金属部分は回収され、最後に残る残渣がシュレッダーダストである。廃自動車は部品や資源として約75%が回収されるが、残りの25%のシュレッダーダストは埋立処分される。現在、廃自動車から出るシュレッダーダストは年間70~80万トンとされ、シュレッダーダスト全体の6割余りとされる。Table 4 に廃自動車主体のシュレッダーダストの組成例を示す¹⁵⁾。年間で発生する廃自動車のシュレッダーダスト量を75万トン、Table 4 よりシュレッダーダスト中の平均フッ素濃度を0.07mass%とすると、廃自動車の全シュレッダーダスト中フッ素量は525トンと概算される。シュレッダーダスト中フッ素のほとんどがフッ素樹脂に起因するならば、Fig.4 より、年間で生産されたフッ素樹脂の約3%が廃自動車のシュレッダーダストとして埋立処分されることになる。

Table 4 Chemical composition of shredder residue (mass%).¹⁵⁾

C	H	Cl	S	F	Cu	Pb	Zn	Fe	Al
41.9	5.58	1.31	0.45	0.07	3.32	0.40	0.97	6.49	4.19
SiO ₂	CaO	MgO	Na	K	Ni	Cr	Sb	Sn	
13.4	3.88	0.79	1.12	0.49	0.06	0.07	0.001	0.05	

5.3 一般廃棄物焼却残渣中のフッ素量

1993年の一般廃棄物排出量は5030万トンと報告されている。我が国は狭い国土に高い人口密度を有し、大量の廃棄物処理を埋立処分することができないため、高速かつ安定な中間処理方法として、焼却処理が主流となっている。そのため、一般廃棄物の74.3%が焼却処理され、ほとんどの焼却残渣が埋立処分されている現状である。Fig.6 に1993年度における一般廃棄物の処理状況を示す⁵⁾。一般廃棄物5030万トン中で直接焼却処理されているのは3664万トンであり、焼却処理後、609万トンの焼却残渣が発生する。そのうち約99%に当たる601万トンは埋立処分され、残りの約7万トンは資源化されている。Table 5 に一般廃棄物の焼却処理後の残渣である焼却灰と焼却飛灰の組成例を示す¹⁶⁾。データはプラスチックおよび不燃物を分別収集している東京都のものである。焼却飛灰は焼却残渣の1/3~1/4程度と報告されているので、焼却残渣の70%が焼却灰、30%が焼却飛灰と仮定すると、Table 5 に示すフッ素の含有率より、埋立処分される焼却残渣601万トン中にはフッ素が約1.1万トン含有されていると推定される。このフッ素量はFig.4 に示す化学工業において1年間にフッ化物製造原料として消費されたほたる石中フッ素量の約10%に相当する。

Fig.6 Flow sheet of municipal solid waste disposal.⁵⁾Table 5 Chemical composition of bottom and fly ashes.¹⁶⁾

	Bottom Ash	Fly Ash
	Content (mg / kg)	Content (mg / kg)
Hg	0.25	3.5
Cd	11	80
Pb	420	1800
Cr	98	210
As	3.2	17
Cu	890	700
Zn	1900	9500
F	2100	1200

6. おわりに

各産業におけるフッ化物原料の消費状況およびフッ化物製品へのフッ素の移行量、それから、廃棄物中フッ素量とその処理状況を現状で把握できる統計資料と化学組成データを基に概算した。その結果、各産業から廃棄物にわたるフッ素の移行状況がある程度確認することができた。今後、より詳細なフッ素のマテリアルフローを作成していく必要があるが、そのためには、広範囲な統計資料や化学組成データが必要となる。特に廃棄物処理におけるフッ素のマテリアルフローの作成が環境保全に対処するうえで必要であるが、そのためには各種産業廃棄物中のフッ素含有量などのより詳細なデータが求められる。

文 献

- 1) 軽金属統計年報（平成 9 年），（社）日本アルミニウム連盟編，（1997），71.
- 2) 平成 9 年鉄鋼統計年報，通商産業大臣官房調査統計部編，（1997），94.
- 3) 平成 9 年化学工業統計年報，通商産業大臣官房調査統計部編，東京，（1997），48, 70, 118, 194.
- 4) 吉田國夫：最新版 鋁産物の知識と取引，通商産業調査会編，東京，（1978），15, 228.
- 5) 環境年表'98/'99，オーム社，東京，（1997），138, 432, 439.
- 6) 古川 武：ふえらむ，4（1999），391.
- 7) 環境総覧 1996，通商産業省立地局編，通産資料調査会，東京，（1996），757.
- 8) 第 3 版鉄鋼便覧製鉄・製鋼，日本鉄鋼協会編，丸善，東京，（1979），357.
- 9) 吉田卓司：資源と素材，113（1997），967.
- 10) ニュースレター，岐阜県保健環境研究所編，岐阜，（1997），No.8.
- 11) 大西保志：愛工技センターニュース，461（1997），No.11.
- 12) 省エネアラカルト，三重県中小企業情報センター編，三重，（1999）.
- 13) 岩波理化学辞典第 5 版，岩波書店，東京，（1998），1181.
- 14) 永田勝也，上野 潔，寺崎政男，岩田勇治：家電リサイクルリング，工業調査会，東京，（1999），42.
- 15) 日野順三：資源と素材，113（1997），1032.
- 16) 正木剛太郎：資源と素材，113（1997），1005.